

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/530365

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年6月17日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/051207 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G01K 5/02, B82B 1/00, 3/00  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015548  
(22) 国際出願日: 2003年12月4日 (04.12.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-353054 2002年12月4日 (04.12.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 Ibaraki (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板東 義雄

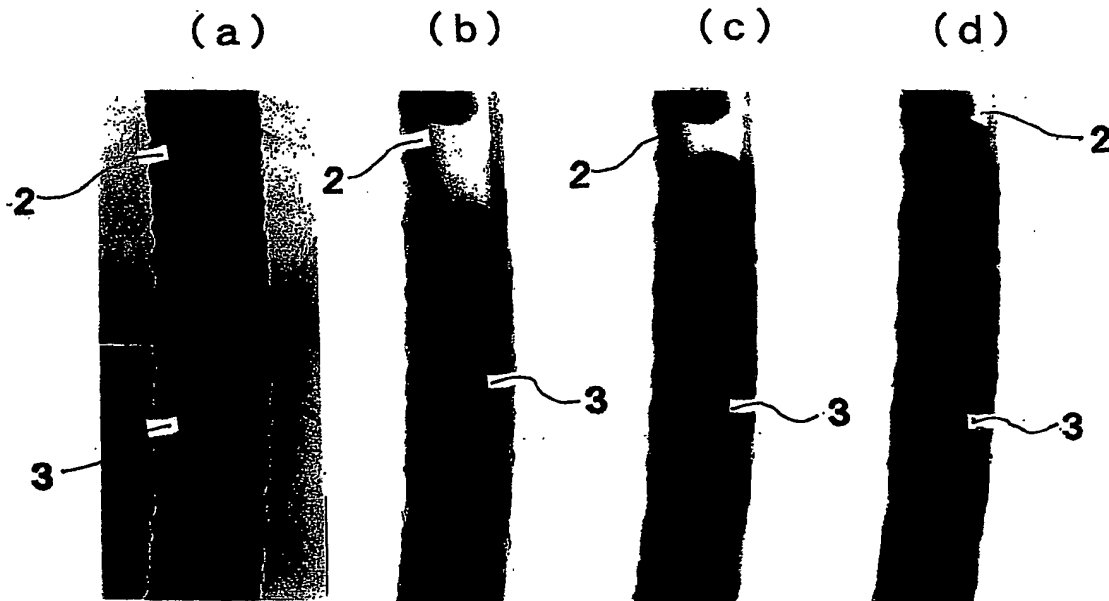
(BANDO, Yoshio) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). ガオイオハ (GAO, Yihua) [CN/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). ゴルバーグ デミトリー (GOLBERG, Dmitri) [RU/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒107-0062 東京都港区南青山6丁目11番1号 スリーエフ南青山ビルディング7F Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): US.  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: TEMPERATURE-SENSING ELEMENT AND METHOD OF MANUFACTURING THE ELEMENT, AND NANO-THERMOMETER

(54) 発明の名称: 温度感知素子とその製造方法ならびにナノ温度計



(57) Abstract: A nano-thermometer, comprising, as a temperature-sensing element, a carbon nanotube in which continuous columnar indium is involved and a temperature measurement part for measuring an environmental temperature by measuring the axial length of the columnar indium in the temperature-sensing element which varies according to a variation in the environmental temperature. The novel nano-temperature is usable for measuring temperatures in a wide temperature range in the environment of micrometer size or less.

[続葉有]

Best Available Copy



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 温度感知素子として連続した柱状のインジウムが内包されたカーボンナノチューブを有し、かつ環境温度の変化に伴って変化する温度感知素子中の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することによって環境温度を計測する温度計測部を有するナノ温度計とし、マイクロメートルサイズ以下の環境において広い温度範囲の温度測定に使用できる新しいナノ温度計とする。

## 明 細 書

### 温度感知素子とその製造方法ならびにナノ温度計

#### 技術分野

この出願の発明は、温度感知素子とその製造方法ならびにナノ温度計に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、インジウムが内包されたカーボンナノチューブからなる温度感知素子とその製造方法およびその温度感知素子を用いたマイクロメートルサイズ的环境において広い温度範囲の温度測定を可能とする新規なナノ温度計に関するものである。

#### 背景技術

1991年にカーボンナノチューブ(CNT)が発見されて以来、多くの研究者が数多くの研究を行ってきた結果、これまで様々な分野においてカーボンナノチューブの利用法が見出されてきた。

たとえば、カーボンナノチューブは、電界効果素子、走査プローブ顕微鏡用のプローブの先端、超伝導材料、高感度微量天秤、構造材料、ナノスケール操作用の微小鉗子、ガス検知器および水素エネルギー貯蔵装置などに用いることができる。また、カーボンナノチューブの中に充填物を内包した研究も行われてきている(非特許文献1および特許文献1)。

一方、最近では、多くの研究者が、少なくともマイクロメートルサイズ領域の研究分野に参入してきており、マイクロメートルサイズ的环境の温度計測が可能なナノ温度計が必要になってきているが、これまでマイクロメートルサイズ的环境において高精度で有用なナノ温度計は見出されていなかった。また他方で、従来より知られている温度計においては計測できる温度範囲が比較的狭いことから、広範囲の温度を計測す

る場合には計測する温度ごとに数種の温度計を準備する必要があり面倒かつコストがかかっていたため、単独で広範囲の温度を計測できる温度計が強く求められていた。

このような状況の中、この出願の発明の発明者等はこれまでにガリウムが内包されたカーボンナノチューブを用いたナノ温度計を作製した（非特許文献2）。このガリウムが内包されたカーボンナノチューブを用いたナノ温度計は、マイクロメートルサイズ環境において精度良く広範囲の温度を計測できるナノ温度計として期待できるが、この出願の発明者等はさらに精度良く広範囲の温度を計測できる新たなナノ温度計を見出すべく研究を重ねた。

非特許文献1： P. Ajayan および S. Iijima, "Capillarity-induced Filling of Carbon Nanotubes"  
Nature, 361巻, pp. 333-334,  
1993年

非特許文献2： Yihua Gao, Yoshio Bando "Carbon nanothermometer containing gallium" Nature,  
415巻, pp. 599, 2002年2月7日

特許文献1： 特開平06-227806号公報

#### 発明の開示

この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、マイクロメートルサイズ的环境において広い温度範囲でかつ高精度な温度測定を可能とする新規なナノ温度計を提供することを課題としている。

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、まず第1には、連続した柱状のインジウムが内包されたカーボンナノチューブからなり、環境温度の変化に伴ってカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さが変化することを特徴とする温度感知素子を提供す

る。第2には、この出願の発明は、第1の発明において、カーボンナノチューブの軸方向の長さが $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、直径が $100\text{nm}$ 以上 $200\text{nm}$ 以下であることを特徴とする温度感知素子を提供する。

第3には、第1または2の発明の温度感知素子を有し、かつ环境温度の変化に伴って変化する温度感知素子の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することによって环境温度を計測する温度計測部を有することを特徴とするナノ温度計を提供する。

さらに、第4には、第3の発明において、 $170^{\circ}\text{C}$ 以上 $400^{\circ}\text{C}$ 以下の温度範囲の环境温度の計測を行うことを特徴とするナノ温度計を提供し、第5には、第3または4の発明において、計測される温度の誤差が $\pm 0.23^{\circ}\text{C}$ 以内であることを特徴とするナノ温度計をも提供する。また、第6には、第3ないし5のいずれかの発明において、温度計測部において透過型電子顕微鏡を用いてカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することを特徴とするナノ温度計をも提供する。

第7には、上記第1または2の温度感知素子の製造方法であって、酸化インジウム粉末と炭素粉末を均一に混合する工程と、その混合粉末を不活性ガス気流下で $900^{\circ}\text{C}$ 以上 $1400^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で加熱処理を行うことで混合物を蒸発させる工程と、さらに $800^{\circ}\text{C}$ 以上 $850^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で反応させる工程とを含むことを特徴とする温度感知素子の製造方法を提供する。

第8には、第7の発明において、酸化インジウム粉末の炭素粉末に対する重量比が6:1から15:1の間であることを特徴とする温度感知素子の製造方法を提供し、第9には、第7または8の発明において、炭素粉末が非晶質活性炭であることを特徴とする温度感知素子の製造方法を提供する。また、第10には、第7ないし9のいずれかの発明において、不活性ガスが窒素ガスであることを特徴とするいずれかに記載の温度感知素子の製造方法を提供する。

第 1 1 には、第 7 ないし 1 0 のいずれかの発明において、縦型高周波誘導加熱炉を用いて加熱処理を行うことを特徴とする温度感知素子の製造方法を提供し、第 1 2 には、第 7 ないし 1 1 のいずれかの発明において、1 2 0 0℃以上 1 4 0 0℃以下の温度で 1 時間以上加熱処理を行うことを特徴とする温度感知素子の製造方法を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、(a) はインジウムが内包されたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像の写真である。

(b) はインジウムが内包されたカーボンナノチューブの X 線回折パターンの写真である。

(c) は X 線エネルギー拡散スペクトルのパターンを示す図である。  
図 2 は、(a) は 2 0℃におけるインジウムが内包されたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像の写真である。

(b) は 3 7 7℃におけるインジウムが内包されたカーボンナノチューブの先端部の透過型電子顕微鏡像の写真である。

(c) はインジウムが内包されたカーボンナノチューブの閉じた先端部を含む透過型電子顕微鏡像の写真である。

(d) および (e) はガリウムが内包された先端部が球状のカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像の写真である。

図 3 は、(a) ~ (d) はそれぞれ、1 7 0℃、2 7 0℃、3 2 2℃および 3 7 7℃での柱状インジウムの高さを示す透過型電子顕微鏡像の写真である。

図 4 は、インジウム先端面の高さと温度との関係を示すグラフである。

なお、図中の符号は、次のものを示す。

- 1 一次元ナノスケールワイヤ
- 2 カーボンナノチューブ
- 3 インジウム
- 4 ガリウム

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

この出願の発明の温度感知素子は、連続した柱状のインジウムが内包されたカーボンナノチューブからなり、環境温度の変化に伴ってカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さが変化することを特徴としている。

この出願の発明の温度感知素子はカーボンナノチューブの微細な構造を利用しているため、マイクロメートルサイズの非常に小さな温度感知素子とすることができる。なおこの出願において、「温度感知素子」とは温度を直接感知し温度の変化に伴い状態（体積や抵抗など）が変化する素子を意味する。

具体的には、たとえばカーボンナノチューブの軸方向長さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、直径が $100\text{ nm}$ 以上 $200\text{ nm}$ 以下の温度感知素子とすることができ、それを用いることでマイクロメートルサイズの環境での温度を高精度に測定することが可能なナノ温度計を実現できるのである。

なお、この出願の発明の温度感知素子においてはカーボンナノチューブの内部の中空の円筒にインジウムが内包されているため、インジウムは連続した柱状体としての形状を有している。

また、この出願の発明のナノ温度計は、上記の温度感知素子を有し、かつその温度感知素子の環境温度の変化に伴って変化する柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することによって環境温度の計測を行う温度計測部を有することを特徴としている。

この出願の発明のナノ温度計の動作原理はカーボンナノチューブの内部に存在するインジウムの温度変化に伴う膨張特性に基づいており、周知である水銀温度計の柱状の水銀の膨張および収縮の変化と同様の変化がカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムにおいても見られ、

カーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することで温度を測定することができ、その場合、温度計測部において透過型電子顕微鏡を用いてカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することができる。

なお、この出願の発明においてカーボンナノチューブに内包される物質としてインジウムが選択される理由は、インジウムが比較的低い融点  $156.6^{\circ}\text{C}$  を有する一方で沸点は  $2050^{\circ}\text{C}$  と高く、その液相の温度範囲が広く高温においても蒸気圧が低いため、広い温度範囲の温度計に用いるのに適しているからである。

すなわちこの出願の発明のナノ温度計は水銀の液相の温度範囲 ( $-38.87 \sim 356.58^{\circ}\text{C}$ ) よりも広いインジウムの液相の温度範囲 ( $156.6 \sim 2050^{\circ}\text{C}$ ) を利用した広範な測定温度範囲を有するものである。

またこの出願のナノ温度計において、柱状のインジウムの長さは  $170^{\circ}\text{C}$  以上  $400^{\circ}\text{C}$  以下の温度範囲で温度を上昇させると直線的に増加し、また温度を下降させた場合にも直線的に減少する。したがって  $170 \sim 400^{\circ}\text{C}$  の温度範囲においてはこの出願の発明のナノ温度計を用いることによって、環境温度をカーボンナノチューブに内包されているインジウムの長さから簡単かつ高精度に計測することが可能となり、より具体的には、計測される温度の誤差が  $\pm 0.23^{\circ}\text{C}$  以内で環境温度を計測することが可能となる。

したがって、この出願の発明のナノ温度計はマイクロメートルの環境における広い温度範囲の温度測定を伴う研究において好適に利用することができるのである。

またこの出願の発明の温度感知素子の製造方法は、酸化インジウム粉末と炭素粉末を均一に混合する工程と、その混合粉末を不活性ガス気流下で  $900^{\circ}\text{C}$  以上  $1400^{\circ}\text{C}$  以下の温度で加熱処理を行うことで混合物を蒸発させる工程と、 $800^{\circ}\text{C}$  以上  $850^{\circ}\text{C}$  以下の温度で反応させる



工程とを含むことを特徴としている。

そして温度感知素子に用いられるカーボンナノチューブの原料としては炭素粉末を使用することができ、この炭素粉末としては比較的純度の高い、たとえば純度90%以上の炭素粉末を使用することができる。炭素粉末は活性炭であることが望ましく、非晶質の活性炭であることがより好ましい。また、カーボンナノチューブに内包される柱状のインジウムの原料としては酸化インジウムを好適に用いることができ、不活性ガスとしては窒素ガスを好適に用いることができる。

またこの出願の発明の方法においては酸化インジウムと炭素粉末の重量比を6:1から15:1の間で調節することで良好な温度感知素子を形成することができ、さらに11.6:1の重量比とすることがより好ましい。

酸化インジウム粉末および炭素粉末は均一に混合され、窒素ガスなどの不活性ガス気流下、900℃以上1400℃以下の温度で加熱処理されることによって酸化インジウムとカーボン粉末は蒸発させることができるのであるが、その際の加熱処理は、汎用的な装置であって対象物を高温に加熱するのに適した縦型高周波誘導加熱炉を用いて行うことができ、1200～1400℃温度で1時間以上加熱処理を行うことでより良質な温度感知素子が形成される。蒸気は不活性ガス気流によって運ばれ、800℃以上850℃以下の温度で反応し堆積する。

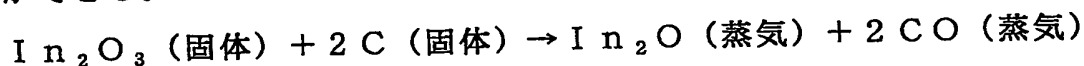
たとえば、縦型高周波誘導加熱炉のサセプターの底部に不活性ガス気流導入管および頂部に排出管が取り付けられている場合には、この出願の発明の温度感知素子は頂部排出管の内側表面に堆積物として得られるのである。

ここで、この出願の発明の温度感知素子の製造方法の原理を説明する。

一般にある種の材料が内包されたカーボンナノチューブを製造するには2つの方法が知られている。一つは既に存在しているカーボンナノチューブを利用して毛管現象法、熔融媒体法、湿式化学的溶解法によ

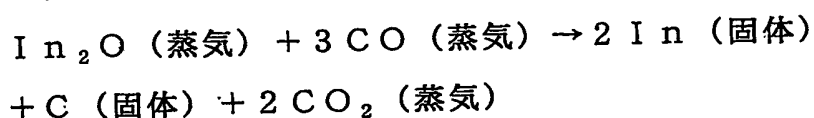
てカーボンナノチューブに内包物を内包させる方法であり、もう一つはカーボンナノチューブと内包物とを同時に製造する方法であるが、この出願の発明におけるインジウムが内包されたカーボンナノチューブからなる温度感知素子の製造方法は上記の方法のうち二番目の方法である。

この出願の発明では、インジウムが内包されたカーボンナノチューブの製造には二段階の化学反応が関わっている。まず約900℃よりも高い温度でグラファイト製坩堝の中で酸化インジウム粉末と非晶質活性炭粉末とが次の式のように反応し、 $\text{In}_2\text{O}$ と $\text{CO}$ の蒸気を生成することができる。



1360℃で1モルの $\text{In}_2\text{O}$ の蒸気を生成するための体積ギブスエネルギーの変化は-256 kJと計算され、非晶質活性炭粉末の高い表面ギブスエネルギーを考慮すると十分に上記の反応が起こると考えられる。

次に $\text{In}_2\text{O}$ および $\text{CO}$ の蒸気がグラファイト製円筒の排出口の内側表面(約800℃)に到達すると、蒸気・蒸気反応が以下のように起こり、インジウムとカーボンが生成する。



この反応では1モルのカーボンを生成するためには-42 kJのギブスエネルギーの減少を伴うことが計算される。

このようにして、インジウムが内包されたカーボンナノチューブからなる温度感知素子を二段階の化学反応により形成することができるのである。

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この出願の発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であること

は言うまでもない。

## 実施例

### <実施例 1>

まず、インジウムが内包されたカーボンナノチューブからなる温度感知素子を、縦型高周波誘導加熱炉を用いて製造した。この縦型高周波誘導加熱炉は長さ 50 cm、直径 12 cm、厚さ 0.25 cm の透明石英ガラス管で構成されている。この石英ガラス管の中に高純度のグラファイト製の円筒が取り付けられており、この円筒は長さ 7 cm、外径 4.5 cm、内径 3.5 cm である。またこの円筒には底部にガス導入管、上部にガス排出管が設けてあり、さらにこの円筒の中に直径 2 cm、高さ 2 cm のグラファイト製坩堝が配置されている。

この坩堝の中に重量比で 11.6 : 1 の酸化インジウム粉末と非晶質活性炭粉末の均一な混合物を入れ、加熱炉の中に高純度の窒素ガス気流を導入し、混合物を 1360℃ で 2 時間加熱処理した。加熱処理後、グラファイト製坩堝内の原料混合物は消失し、上部の排出口の内側表面に若干の物質が堆積した。堆積した排出口付近の温度は約 800℃ であった。

堆積した物質を採取して X 線エネルギー拡散スペクトロメータが装着された 300 kV 電界放射分析高解像度透過型電子顕微鏡により分析を行った。その結果を図 1 に示す。図 1 (a) は採取した堆積物の一次元ナノスケールワイヤ (1) の透過型電子顕微鏡像の写真であり、この一次元ナノスケールワイヤ (1) の長さは約 10  $\mu$ m、直径が 100 ~ 200 nm である。

図 1 (a) の左上隅の図 1 (b) は図 1 (a) の一次元ナノスケールワイヤ (1) の電子線の回折パターンの写真であり、外側の層がカーボンナノチューブ (2) でありその内側に内包されている物質がインジウム (3) であることを示している。図 1 (c) は堆積物の X 線エネルギー

一拡散スペクトルの測定結果を示したグラフであるが、同図よりインジウムと炭素からなる組成であることが分かった。なお、図1(c)中のCuのピークは透過型電子顕微鏡測定に使う試料につける銅グリッドに由来するピークである。

次に図2(a)にインジウムが内包されたカーボンナノチューブにおいて、一方の端からもう一方の端まで完全な形態を保った透過型電子顕微鏡像の写真を示す。図2(a)の写真はインジウム(3)が内包されたカーボンナノチューブ(2)の20℃における像であるが、この試料を377℃に加熱したときのカーボンナノチューブ(2)の先端部の透過型電子顕微鏡像の写真が図2(b)であり、加熱後も同じ形状を保っており、この結果からこのカーボンナノチューブ(2)の先端は閉じていることが分かった。

また図2(c)に、インジウム(3)を内包した、閉じた先端部も含めたカーボンナノチューブ(2)の透過型電子顕微鏡像の写真を示してあるが、図2(a)と同様、先端部と先端部から離れた部分の太さが同じである。一方、図2(d)、(e)には比較のためにガリウム(4)が内包されたカーボンナノチューブ(2)の先端部を含めた一部およびカーボンナノチューブの先端部の写真を示したが、図2(a)、(c)と違ってカーボンナノチューブの先端部が球状になっており、先端部以外の部分よりも太くなっていることが分かる。

次に堆積物を顕微鏡内においてゲータン加熱ホルダーおよびそれに付随の加熱システムを用いて加熱した。図3(a)から図3(d)の透過型電子顕微鏡像の写真はインジウムの融点よりも高い温度に上昇させた場合のインジウムの先端面の高さを示しており、それぞれの温度は図3(a)が170℃、図3(b)が270℃、図3(c)が322℃および図3(d)が377℃である。インジウムの先端面は図3(a)～(d)から明らかなように高温になるほど上昇する。

図4にインジウムの先端面の高さと温度の関係を表したグラフを示

したが、同図より明らかなようにインジウムの先端面の高さとの温度の間において170℃以上400℃以下においてほぼ直線関係が成り立っているのが分かる。ここで、インジウムが液体である場合、その膨張係数は $0.1 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ であり、カーボンナノチューブの成分であるグラファイト状カーボンの線膨張係数は20～400℃の範囲で $1 \times 10^{-6}$ と非常に小さいため、温度を20℃から400℃まで変化させてもカーボンナノチューブの膨張がインジウムの先端面の高さに及ぼす影響は無視できる。

したがってインジウムの先端面の高さとの温度との関係は柱状インジウムの環境温度の変化に伴う体積変化のみに依存する。

図4の結果から柱状のインジウムが内包されたカーボンナノチューブはインジウムが液体状態の170℃から400℃の間の温度範囲で温度感知素子として使用することができ、この温度感知素子を有し、かつ環境温度の変化に伴って変化する温度感知素子の柱状のインジウムの長さを測定し環境温度を計測する温度計測部を有するナノ温度計とすることができるのである。

また、この出願の発明のナノ温度計においては以下のことが言える。  
インジウム先端面の変化量 $\Delta H$ は図4の直線の傾きから、

$$\Delta H = 0.857 (t - 170)$$

で表される。ここで $\Delta H$ は温度 $t$ ℃におけるインジウム先端面の高さと170℃におけるインジウム先端面の高さの差であり、 $\Delta H$  (nm) が分かれば温度 $t$  (℃) を測定することができる。そして温度計測部における透過型電子顕微鏡の解像度を0.2 nmとすることによってこの出願の発明のナノ温度計の温度測定の精度を0.23℃とすることができる。

このように本願発明のナノ温度計は、マイクロメートルサイズ的环境における温度測定に適用でき、マイクロメートルサイズ的环境の温度測定を伴う様々な研究分野において重要な役割を果たすことができるの

である。

#### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、マイクロメートルサイズ以下の環境において広い温度範囲の温度測定に使用できる新しいナノ温度計が提供される。

## 請求の範囲

1. 連続した柱状のインジウムが内包されたカーボンナノチューブからなり、環境温度の変化に伴ってカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さが変化することを特徴とする温度感知素子。
2. カーボンナノチューブの軸方向の長さが  $1\ \mu\text{m}$  以上  $10\ \mu\text{m}$  以下、直径が  $100\ \text{nm}$  以上  $200\ \text{nm}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の温度感知素子。
3. 請求項 1 または 2 記載の温度感知素子を有し、かつ環境温度の変化に伴って変化する温度感知素子の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することによって環境温度を計測する温度計測部を有することを特徴とするナノ温度計。
4.  $170^\circ\text{C}$  以上  $400^\circ\text{C}$  以下の温度範囲の環境温度の計測を行うことを特徴とする請求項 3 記載のナノ温度計。
5. 計測される温度の誤差が  $\pm 0.23^\circ\text{C}$  以内であることを特徴とする請求項 3 または 4 記載のナノ温度計。
6. 温度計測部において透過型電子顕微鏡を用いてカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することを特徴とする請求項 3 ないし 5 いずれかに記載のナノ温度計。
7. 請求項 1 または 2 いずれかに記載の温度感知素子の製造方法であって、酸化インジウム粉末と炭素粉末を均一に混合する工程と、その混合粉末を不活性ガス気流下で  $900^\circ\text{C}$  以上  $1400^\circ\text{C}$  以下の温度で加熱処理を行うことで混合物を蒸発させる工程と、さらに  $800^\circ\text{C}$  以上  $850^\circ\text{C}$  以下の温度で反応させる工程とを含むことを特徴とする温度感知素子の製造方法。
8. 酸化インジウム粉末の炭素粉末に対する重量比が  $6:1$  から  $15:1$  の間であることを特徴とする請求項 7 記載の温度感知素子の製造方法。
9. 炭素粉末が非晶質活性炭であることを特徴とする請求項 7 または

8 記載の温度感知素子の製造方法。

10. 不活性ガスが窒素ガスであることを特徴とする請求項7ないし9のいずれかに記載の温度感知素子の製造方法。

11. 縦型高周波誘導加熱炉を用いて加熱処理を行うことを特徴とする請求項7ないし10のいずれかに記載の温度感知素子の製造方法。

12. 1200℃以上1400℃以下の温度で1時間以上加熱処理を行うことを特徴とする請求項7ないし11のいずれかに記載の温度感知素子の製造方法。



図 1

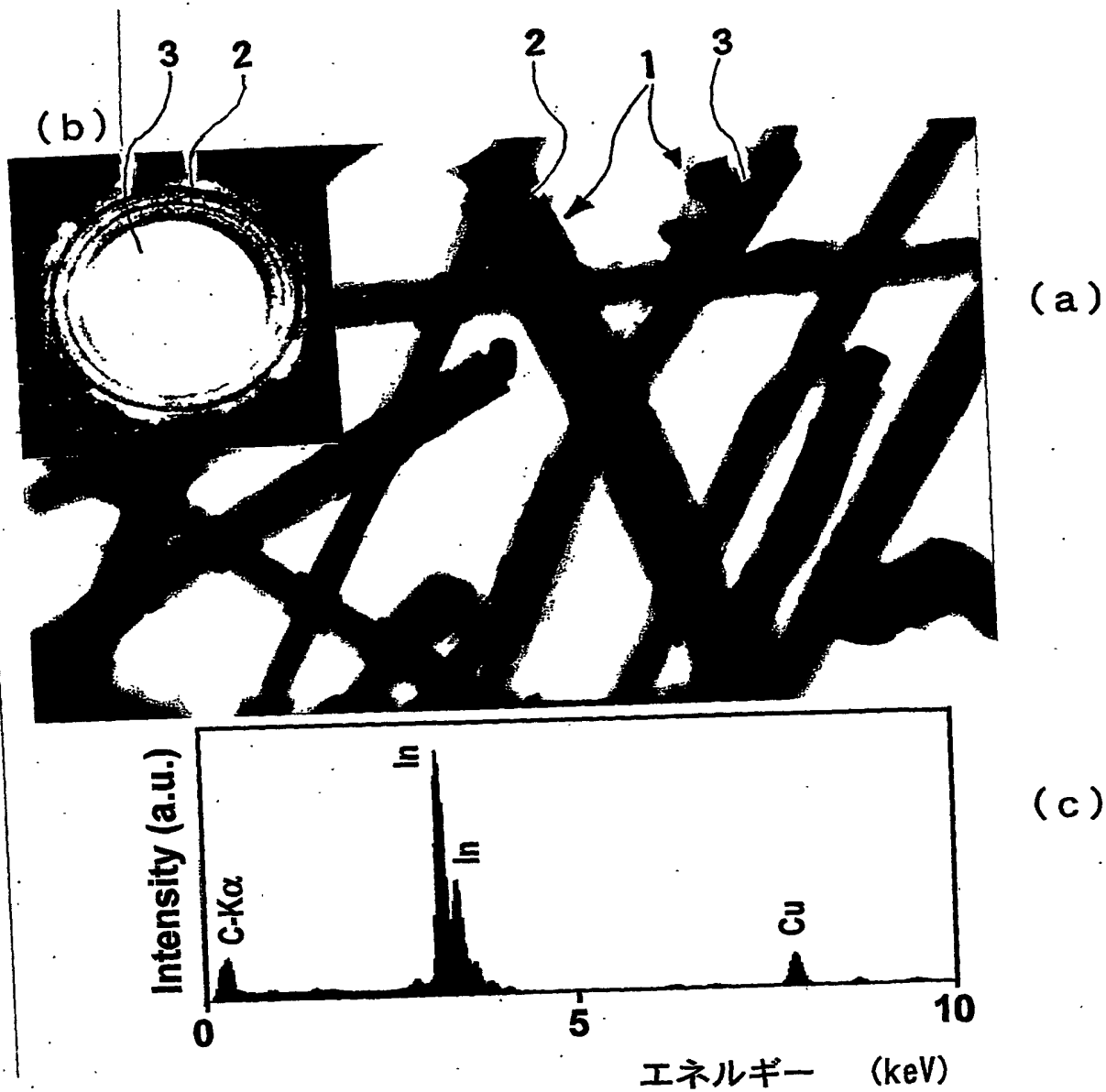


図 2

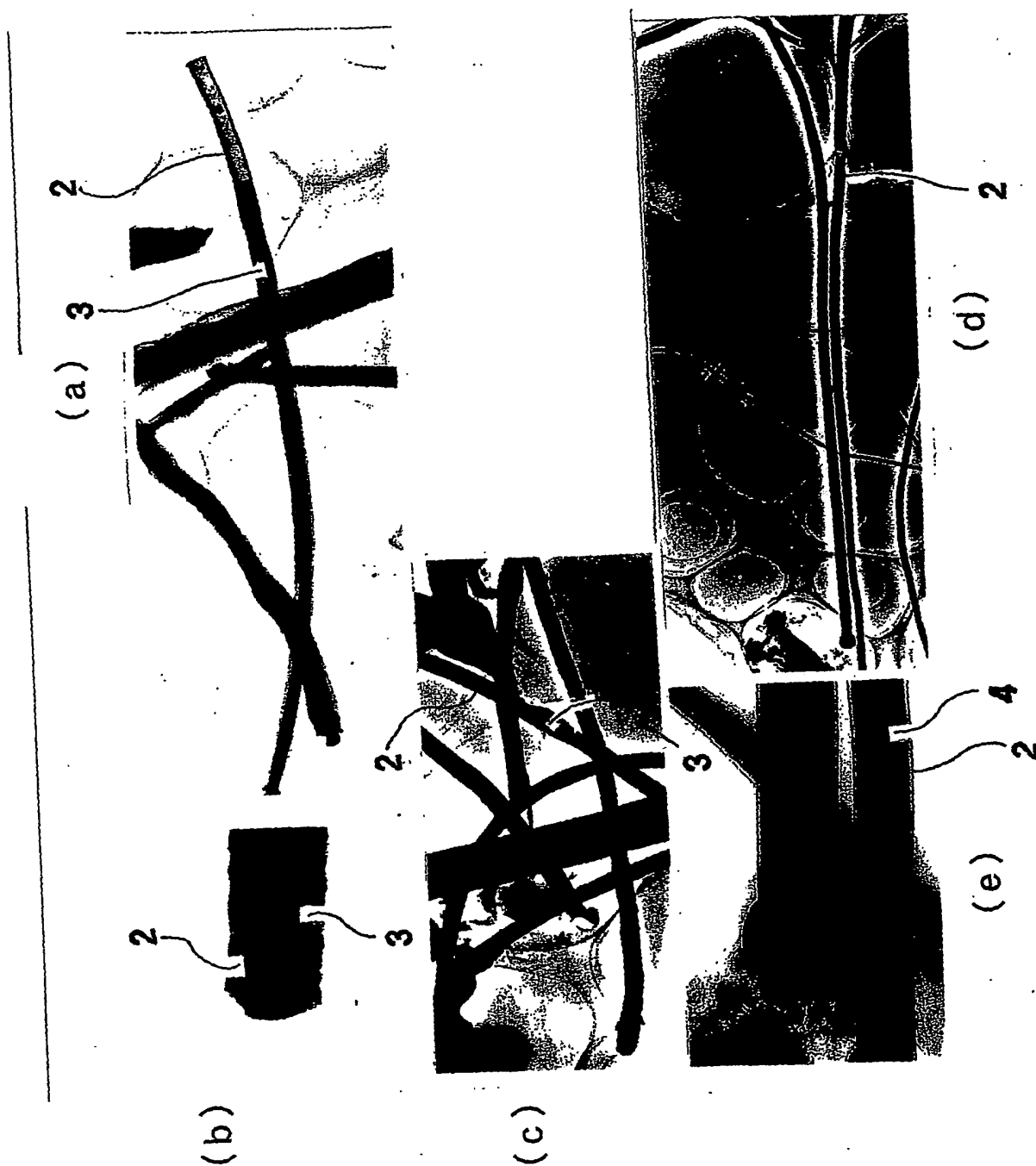


図 3

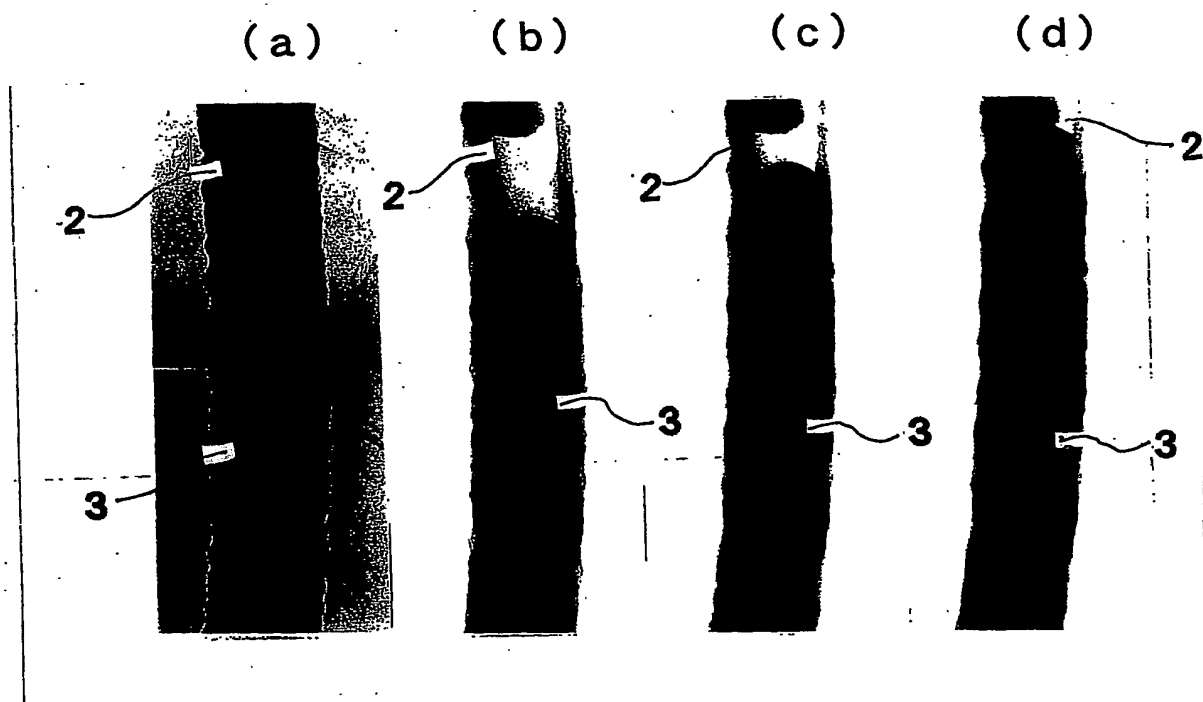
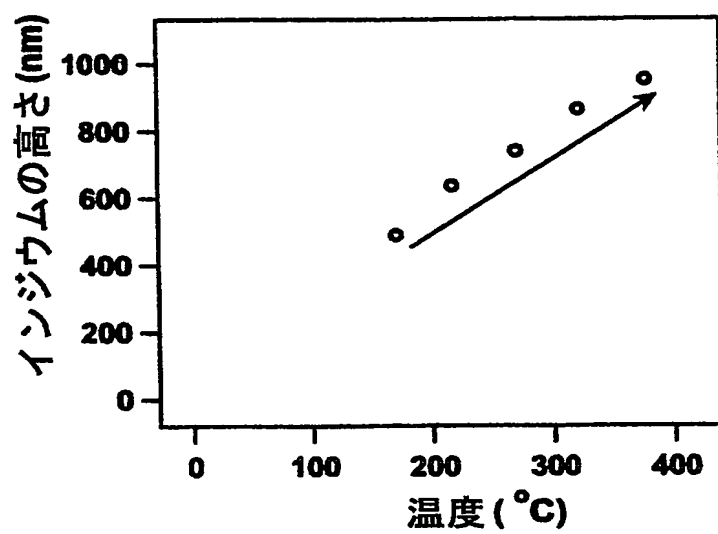


図 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/15548

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> G01K5/02, B82B1/00, B82B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G01K5/02, B82B1/00, B82B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Yihua Gao, Yoshio BANDO, 'Carbon nanothermometer containing gallium', Nature 07 February, 2002 (07.02.02), Vol.45, page 599, Fig. 1a-d	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 March, 2004 (03.03.04)

Date of mailing of the international search report  
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 03/15548

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G01K5/02, B82B1/00, B82B3/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G01K5/02, B82B1/00, B82B3/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Yihua Gao, Yoshio Bando 'Carbon nanothermometer containing gallium' Nature 2002.02.07 415巻, 599頁, 図1a-d	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.03.04

国際調査報告の発送日

16.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榮 永 雅 夫

2 F 8706

電話番号 03-3581-1101 内線 3216